

2'-O-METHYLPERLATOLINSÄURE AUS EINER LECIDEA SPEC.*

SIEGFRIED HUNECK und KLAUS SCHREIBER

Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und
Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-401 Halle/Saale, Weinberg

(Eingegangen 2 November 1974)

Key Word Index—*Lecidea spec.; Lecideaceae; 2'-O-Methylperlatolinsäure; Depsid.*

Abstract—From a hitherto undetermined *Lecidea* species the depside 2'-O-methylperlatolic acid has been isolated. The structure of this compound follows from spectroscopic data and hydrolysis to 4-O-methylolivetol carboxylic acid and to 2-O-methylolivetol carboxylic acid.

Eine Reihe von *Lecidea*-Arten sind durch ihre Fähigkeit zur Synthese von Depsiden mit langen Seitenketten im S- und A-Teil und zur *O*-Methyllierung dieser Verbindungen ausgezeichnet [1]. In Fortsetzung unserer chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Lecidea* haben wir eine noch nicht näher bestimmte epipetrische Art von

Phonolit des Milleschauers (Milešovka) im Böhmischem Mittelgebirge (ČSSR) analysiert und daraus eine Phenolcarbonsäure vom Schmp. 126–127° isoliert, die sich auf Grund folgender spektroskopischer und chemischer Eigenschaften als 2'-O-Methylperlatolinsäure (**1**) erwies. Die Verbindung ist in Natriumhydrogencarbonatlösung löslich, gibt mit FeCl_3 in $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ eine bräunliche Färbung und zeigt im UV (in MeOH) ein typisches Depsidspektrum mit λ_{\max} ($\log \epsilon$) bei 220

* Mitt. 107 "Flechteninhaltsstoffe". Mitt. 106: Huneck, S. und Lamb, I. M., *Phytochemistry*.

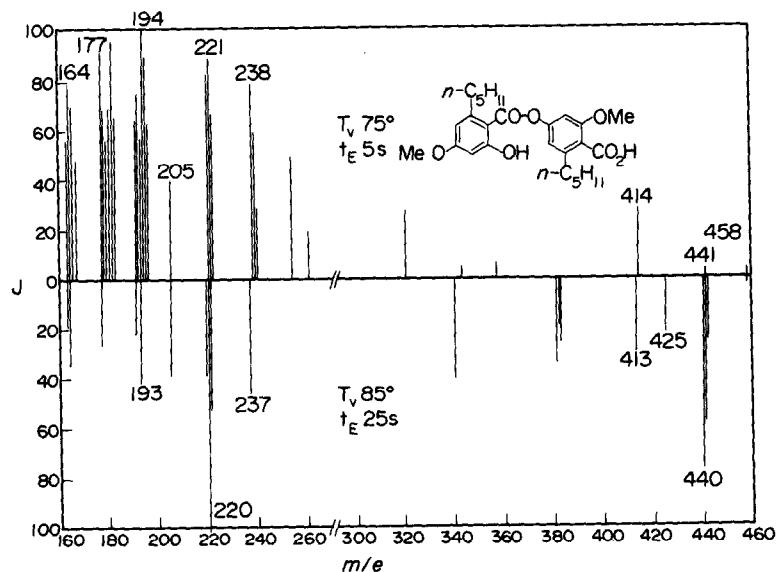


Abb. 1. Elektronenstoß- und Elektronenlagerungsmassenspektren von 2'-O-Methylperlatolinsäure (**1**). T_V = Verdampfertemperatur, t_E = Expositionzeit.

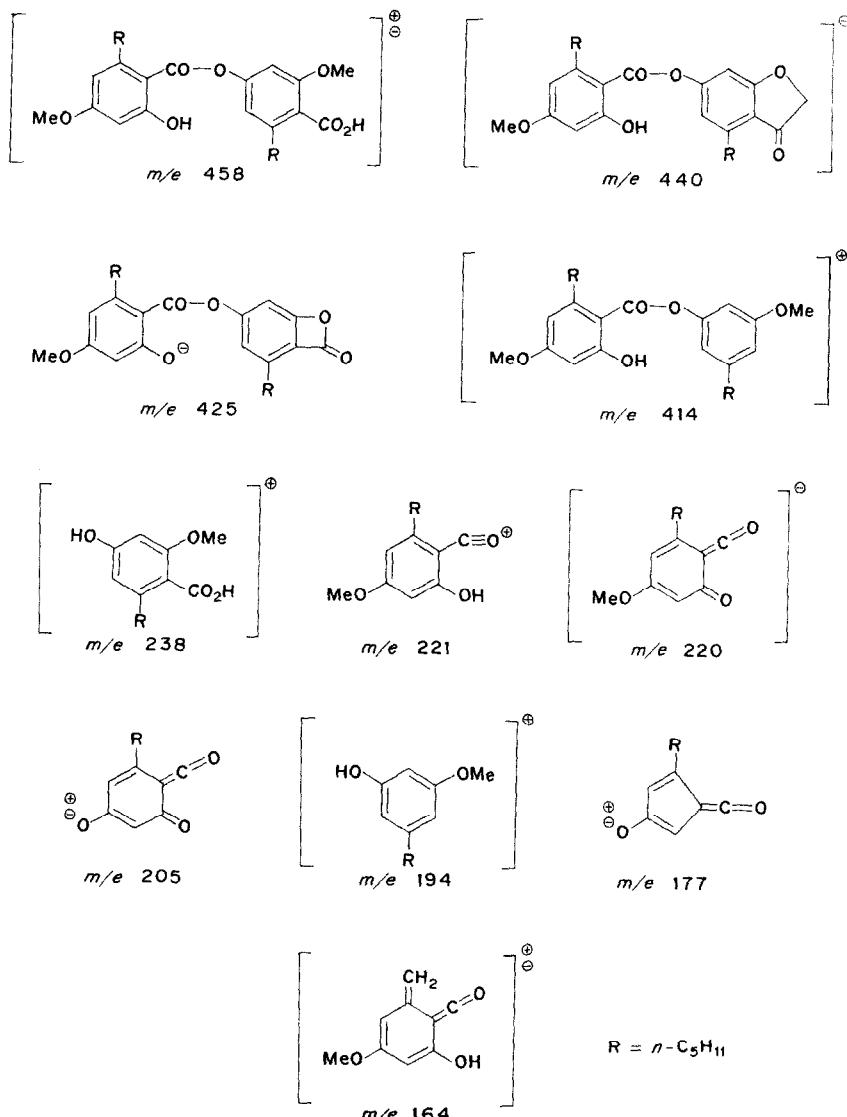


Abb. 2. Zuordnung der Fragmentpeaks in den Massenspektren von 2'-*O*-Methylperlatolinsäure (1).

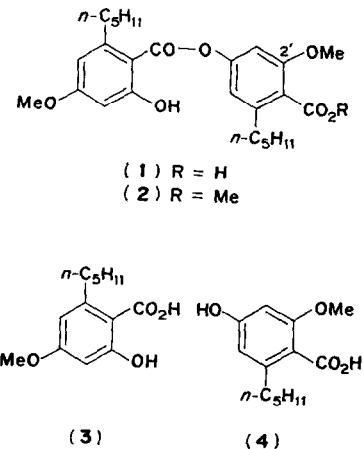
(4,59), 270 (4,32) und 305 nm (3,90). Die NMR-Signale (60 MHz, CDCl_3 , TMS, alle Angaben in ppm der δ -Skala) sind: *m* 0,90–1,10 (6H); 2 × aliphatic. –Me, *m* 1,10–2,00 (12H); 2 × $-(\text{CH}_2)_3-$, *m* 2,50–3,20 (4H); 2 × benzyl. – CH_2- , *s* 3,83 (3H), *s* 3,88 (3H); 2 × –OMe, *s* 6,36 (2H); 3'-H und 5'-H, *d* 6,63 (1H), *d* 6,67 (1H); 3-H und 5-H, *s* 10,50 (1H); – CO_2H und *s* 11,36 (1H); 2-OH. Sowohl im Elektronenstoß- als auch im Elektronenanlagerungsmassenspektrum (Abb. 1) wird der geforderte Molmassenpeak bei *m/e* 458 ($\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_7$) beobachtet; die wichtigsten Peaks

sind den entsprechenden Fragmenten in Abb. 2 zugeordnet.

Umsetzung von **1** mit Diazomethan liefert 2'-*O*-Methylperlatolinsäuremethylester (**2**) vom Schmp. 75–76°, während bei der Hydrolyse von **1** mit konz. H_2SO_4 4-*O*-Methylolivetolcarbonsäure (**3**) und 2-*O*-Methylolivetolcarbonsäure (**4**) resultieren.

Die physikalischen und spektroskopischen Daten von 2'-*O*-Methylperlatolinsäure waren bisher nicht bekannt. Dagegen wiesen Culberson und Mitarbeiter [2,3] dieses Depsid in *Pertusaria*

globularis (Ach.) Tuck., *Lecidea auriculata* Th. Fr. sowie in *Lecidea confluens* (G. Web.) Ach. nach und identifizierten es mittels dünnsschichtchromatographischer Analyse der Hydrolysenprodukte 3 und 4. Elix [4] gelang kürzlich auch die Synthese von 1.



Der Äther- und Acetonextrakt der *Lecidea*-spec. enthält ferner ein Produkt vom Schmp. 180–182°, das aber wegen Substanzmangel nicht weiter untersucht wurde.

EXPERIMENTELLES

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrographen von M.v. Ardenne aufgenommen.

Isolierung von 2'-O-Methylperlatolinsäure (1). 17 g Flechte (am 11. Mai 1974 von Phonolithblöcken unterhalb des Gipfels vom Milešovka, 800 m ü.M., gesammelt) werden lufttrocken gemahlen, mit Äther und dann mit Aceton extrahiert, wobei sich in den Auszügen farblose Kristalle (A) ausscheiden, die abgesaugt werden; das Ätherfiltrat wird eingedampft und der Rückstand unter Behandlung mit Aktivkohle zweimal aus MeOH–H₂O umkristallisiert: 0,85 g (5,1%) 2'-O-Methylperla-

tolinsäure (1) in verfilzten Nadeln vom Schmp. 126–127° und dem *R*_f-Wert 0,80 (Kodak Chromagramfolie 6061, Pastuska-Gemisch, diazotiertes Benzidin → rot). IR (in KBr): 715, 780, 808, 836, 864, 908, 950, 965, 1048, 1090, 1120, 1160, 1208, 1250, 1300, 1378, 1430, 1470, 1595, 1618, 1654, 1700, 2700, 2980 und 3500 cm⁻¹.

Das Produkt A liefert nach zweimaliger Kristallisation aus EtOH 15 mg (0,1%) verfilzte Nadelchen vom Schmp. 180–182°, die weder mit KOH, FeCl₃ noch mit konz. H₂SO₄ eine Farbreaktion geben. IR (in KBr): 730, 775, 810, 838, 860, 908, 950, 1070, 1120, 1150, 1160, 1210, 1250, 1300, 1380, 1450, 1470, 1590, 1615, 1650, 1700, 2950 und 3350 cm⁻¹.

Hydrolyse von 2'-O-Methylperlatolinsäure. 50 mg 1 werden bei 0° mit 1 ml konz. H₂SO₄ in 20 Min. hydrolysiert, der Ansatz auf Eiswasser gegossen und ausgeäthert. Die äther. Lsg. wird mit wenig H₂O gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus MeOH–H₂O fraktioniert umkristallisiert: zunächst scheidet sich 4-O-Methylolivetolcarbonsäure (3) aus: nach Kristallisation aus MeOH–H₂O und Benzol Nadeln vom Schmp. 124°; aus der Mutterlauge nach Kristallisation aus MeOH–H₂O und Benzol 2-O-Methylolivetolcarbonsäure (4) in Nadeln vom Schmp. 105–106°.

2'-O-Methylperlatolinsäuremethylester (2). Aus 0,25 g 1 in 10 ml Äther und einer ätherischen Diazomethanlösung bei 0° in 2 Min.; nach Kristallisation aus MeOH Nadeln vom Schmp. 75–76°, die sich mit FeCl₃ violett färben. IR (in KBr): 712, 780, 800, 832, 860, 903, 950, 962, 1046, 1080, 1106, 1156, 1190, 1203, 1245, 1300, 1325, 1370, 1430, 1468, 1590, 1612, 1650, 1720, 2900, 2950 und 3500 cm⁻¹. NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS, alle Angaben in ppm der δ-Skala): *m* 0,60–1,07 (6H); 2 × aliphat. –Me, *m* 1,07–1,90 (12H); 2 × –(CH₂)₃–, *m* 2,34–3,15 (4H); 2 × benzyl. –CH₂–, *s* 3,82 (6H); –OMe und –CO₂Me, *s* 3,92 (3H); –OMe, *s* 6,37 (2H); 3'-H und 5'-H, *d* 6,62 (1H), *d* 6,66 (1H); 3-H und 5-H sowie *s* 11,37 (1H); 2-OH.

REFERENCES

1. Huneck, S. und Schreiber, K. (1974) *Phytochemistry* **13**, 221.
2. Culberson, C. F. und Dibben, M. J. (1972) *The Bryologist* **75**, 362.
3. Culberson, C. F. und Hertel, H. (1972) *The Bryologist* **75**, 372.
4. Elix, J. A. (1974) *Austral. J. Chem.* **27**, 1767.